

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-315261

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl. B32B 27/00
B32B 27/36
C08G 59/40
C08G 63/02
C08G 81/00
C08J 5/18
// C08L 67:00

(21)Application number : 2000-137654

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
KAITO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 10.05.2000

(72)Inventor : KUMADA HIROAKI
YAMAGUCHI TAKAZO
TAMAOKI MAKOTO
SATO TOKUKEI

(54) MOLD RELEASE FILM**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a mold release film having excellent wear resistance, heat resistance, chemical resistance, mold releasability and the like.**SOLUTION:** The mold release film comprises a support base material and a mold release layer. In this case, the support base material is formed of a film containing a liquid crystal polymer exhibiting an optical anisotropy at a melting time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The mold releasing film characterized by being the film with which this support base material contains the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy at the time of melting in the mold releasing film containing a support base material and a mold release layer.

[Claim 2] The mold releasing film according to claim 1 characterized by the water contact angle of a mold release layer exceeding 80 degrees.

[Claim 3] The mold releasing film according to claim 1 characterized by the common heatproof temperature of the film containing the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy at the time of melting being 140 degrees C or more.

[Claim 4] The mold releasing film according to claim 2 or 3 characterized by the rate of a dimensional change in every direction being **5% or less among air at the temperature of one point of 180 degrees C or more and 250 degrees C or less after heat-treating for 30 minutes.

[Claim 5] The mold releasing film according to claim 1 to 4 with which the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy at the time of melting is characterized by being liquid crystal polyester.

[Claim 6] The mold releasing film according to claim 1 to 5 with which the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy at the time of melting makes (A) liquid crystal polyester a continuous phase, and is characterized by being the liquid crystal polyester resin constituent which uses as a dispersed phase the copolymer containing (B) liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity.

[Claim 7] The mold releasing film according to claim 1 to 5 characterized by being the liquid crystal polyester resin constituent with which the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy carried out melting kneading, and obtained (A) liquid crystal polyester 56.0 - 99.9 mass %, and (B) liquid crystal polyester, and the copolymer 44.0 containing the functional group which has reactivity - 0.1 mass % at the time of melting.

[Claim 8] (B) The mold releasing film according to claim 6 or 7 with which the functional group of the copolymer containing liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity is characterized by including at least one of an oxazoyl radical, an epoxy group, or the amino groups.

[Claim 9] (B) The mold releasing film according to claim 6 to 8 with which the copolymer containing liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity is characterized by being the copolymer to carry out 0.1-30 mass % content about an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or a partial saturation glycidyl ether unit.

[Claim 10] (B) The mold releasing film according to claim 6 to 9 with which the copolymer containing liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity is characterized by the amount of heat of fusions of the crystal being a less than 3J [/g] copolymer.

[Claim 11] (B) The mold releasing film according to claim 6 to 10 with which Mooney viscosity of the copolymer containing liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity is characterized by being the range of 3-70.

[Claim 12] (B) The mold releasing film according to claim 6 to 11 characterized by the copolymer containing liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity being

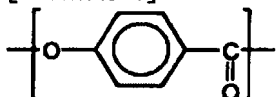
thermoplastics which has the rubber and/or the epoxy group which have an epoxy group.

[Claim 13] The mold releasing film according to claim 12 characterized by the rubber which has an epoxy group consisting of acrylic ester (meta)-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber.

[Claim 14] The mold releasing film according to claim 12 characterized by being the epoxy group content ethylene copolymer with which the thermoplastics which has an epoxy group consists of (a) ethylene unit 50 - 99 mass %, (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or partial saturation glycidyl ether unit 0.1 - 30 mass % and (c) ethylene system partial saturation ester compound unit 0 - 50 mass %.

[Claim 15] (A) liquid crystal polyester -- the following repeat structural unit -- at least -- 30-mol% of the whole -- the mold releasing film according to claim 6 to 14 characterized by containing.

[Formula 1]



[Claim 16] (A) The mold releasing film according to claim 6 to 14 with which liquid crystal polyester is characterized by being the reactant of aromatic series dicarboxylic acid, aromatic series diol, and aromatic series hydroxycarboxylic acid.

[Claim 17] (A) The mold releasing film according to claim 6 to 14 with which liquid crystal polyester is characterized by being the reactant of two or more sorts of aromatic series hydroxycarboxylic acid.

[Claim 18] The mold releasing film according to claim 1 to 17 with which a mold release layer is characterized by having the silicone resin layer which reactant silicone resin was made to react and was obtained.

[Claim 19] The mold releasing film according to claim 18 characterized by for reactant silicone resin being a non-solvent mold, and being ultraviolet rays or an electron ray hardening mold.

[Claim 20] The mold releasing film according to claim 1 to 19 characterized by the film containing the liquid crystal polymer which shows an optical anisotropy at the time of melting being a film obtained by the inflation forming-membranes method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention uses the film of a liquid crystal polymer as a support base material, and relates to the mold releasing film excellent in the abrasion resistance and thermal resistance which have a mold release layer as a protective coat on the front face, resistance to chemicals, a mold-release characteristic, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called mold releasing film with which good detachability with adhesive tape, melting resin, adhesives, and thermoplastics was given is used in various fields of industry. While especially the need becomes still larger, the higher engine performance is called for increasingly. In recent years, the mold releasing film excellent in thermal resistance is called for. For example, in manufacture of a printed wired board, the multilayering technique is performed in order to make high density assembly possible. The mold releasing film is widely used at the hot press process in the case of this multilayer printed board manufacture. In the production process of a multilayer substrate, the single-sided copper-clad laminate of two sheets pastes the both sides of an inner strake which have first the circuit formed of the etching process by hot press through prepreg, respectively. In order for the resin of the prepreg which flows out at the time of this hot press to prevent polluting the flat surface made from stainless steel of a press machine, heating application of pressure of the mold releasing film is carried out between that flat surface made from stainless steel and patchboard front face of a laminating. In this case, the properties for which a mold releasing film is asked are sufficient thermal resistance under the temperature which stiffens prepreg resin, and a good mold-release characteristic over the resin which flowed around the copper foil front face of the multilayer board after molding, or the product. The poly methyl pentene resin film and the Pori fluoride [vinyl] film are mainly used for such an application as a mold releasing film. However, when these films have a bad mold-release characteristic with the touching prepreg resin and it is going to remove the mold releasing film used after hardening, they may require the force to the extent that a film deforms or fractures. Moreover, at the process which requires the working temperature more than the melting temperature of the resin which forms each film, the resin which can be used has a limit - a mold releasing film can use neither contraction nor deformation for a lifting and the resin which requires processing in an elevated temperature.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the mold releasing film excellent in abrasion resistance, thermal resistance, resistance to chemicals, a mold-release characteristic, etc.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, in the mold releasing film containing a support base material and a mold release layer, the mold releasing film characterized by being the film with which this support base material contains the liquid crystal polymer which shows optical anisotropy at the time of melting is offered.

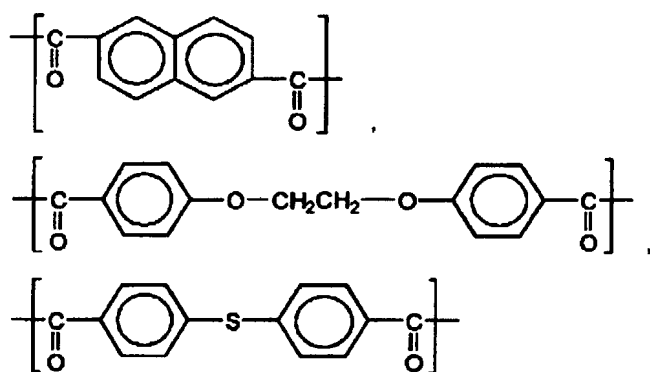
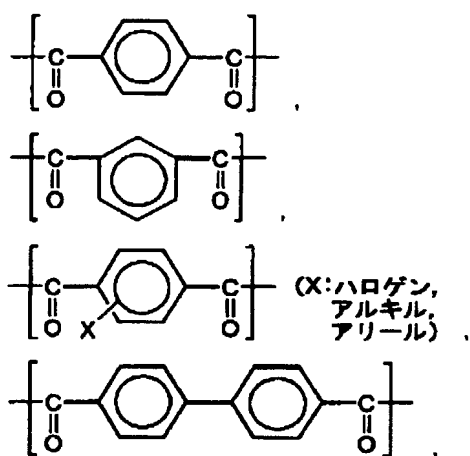
[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The mold releasing film of this invention is equipped with a support base material and a mold release layer, and is a film with which this support base material contains the liquid crystal polymer (it may only be called a liquid crystal polymer below) which shows optical anisotropy at the time of melting. As a liquid crystallinity polymer which shows optical anisotropy, the polyester of all aromatic series systems or a half-aromatic series system, polyester imide, polyester amide, etc. the liquid crystallinity resin constituent containing these, etc. are mentioned, for example at the time of melting. The constituent which contains liquid crystal polyester or liquid crystal polyester as one component preferably as this liquid crystallinity polymer is desirable. The activity of the liquid crystal polyester resin constituent which makes (A) liquid crystal polyester a continuous phase, and uses as a dispersed phase the copolymer (it may be called the (B) copolymer below) containing (B) liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity from the point of the engine performance of fabricating-operation nature and the film obtained is still more desirable.

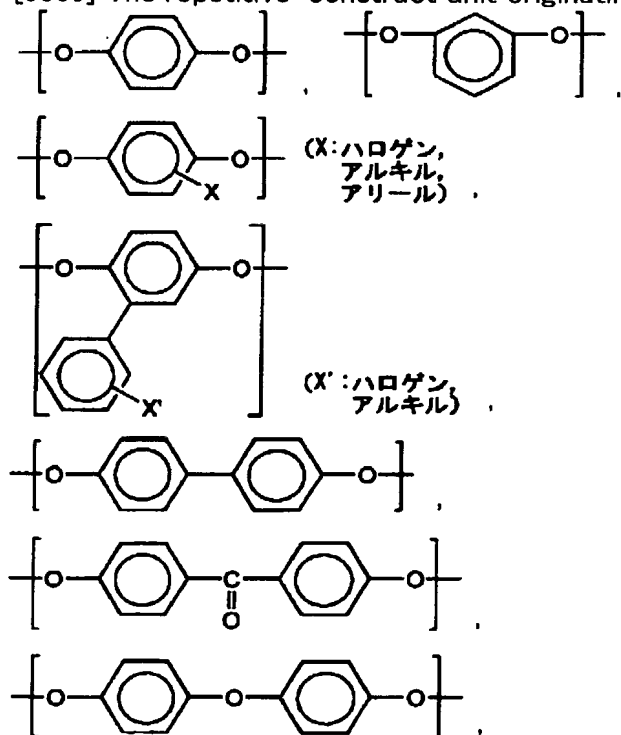
[0006] Said liquid crystal polyester is polyester called a thermotropic liquid crystal polymer. What (1) aromatic-series dicarboxylic acid, aromatic series diol, and aromatic series hydroxycarboxylic acid are made to react, and is specifically obtained, (2) What two or more sorts of aromatic series hydronalium deer RUBON acids are made to react, and is obtained, (3) What aromatic series dicarboxylic acid and nuclear substitution aromatic series diol are made to react, and is obtained, (4) What what aromatic series hydroxycarboxylic acid is made to react to polyester, such as polyethylene terephthalate, and is obtained is mentioned, and forms an anisotropy melting object at the temperature of 400 degrees C or less is desirable. In addition, those ester derivatives can also be used instead of these aromatic series dicarboxylic acid, aromatic series diol, and aromatic series hydroxycarboxylic acid.

[0007] Although the repetitive construct unit which originates in the aromatic series dicarboxylic acid shown with the following structure expression as a repetitive construct unit of the liquid crystal polyester (aforementioned [A]), the repetitive construct unit originating in aromatic series diol, or the repetitive construct unit originating in aromatic series hydroxycarboxylic acid can be illustrated, it is limited to these and is, and it is **.

[0008] The repeat structural unit originating in aromatic-series dicarboxylic acid: [Formula 2]

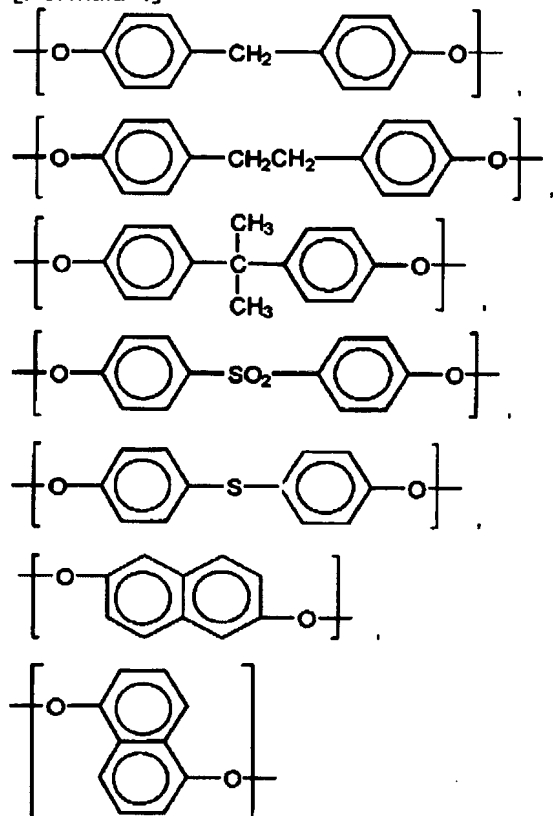


[0009] The repetitive-construct unit originating in aromatic-series diol: [Formula 3]



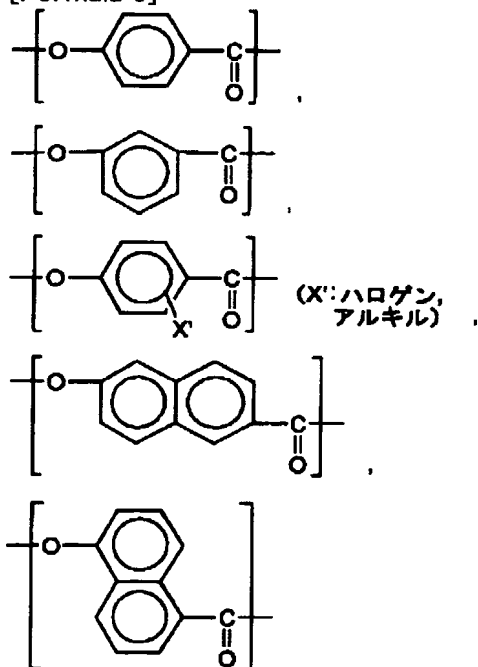
[0010]

[Formula 4]



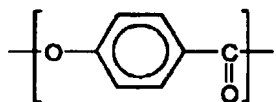
[0011] The repetitive-construct unit originating in aromatic-series hydroxycarboxylic acid:

[Formula 5]



[0012] As desirable (A) liquid crystal polyester, a thing including the repeat structural unit shown with the following structure expression is especially mentioned from the balance of thermal resistance, a mechanical property, and workability.

[Formula 6]

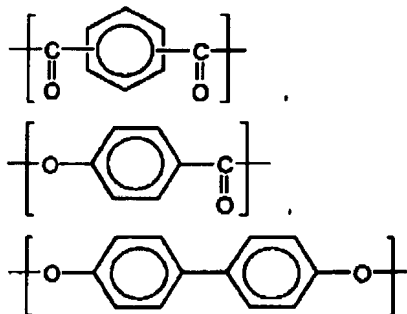


[0013] as still more desirable (A) liquid crystal polyester -- this repeat structural unit -- at least -- more than 30 mol % of the whole -- it contains and the combination of the repeat structural unit shown by following (I) - (VI) is mentioned preferably.

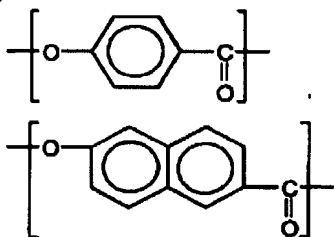
[0014]

[Formula 7]

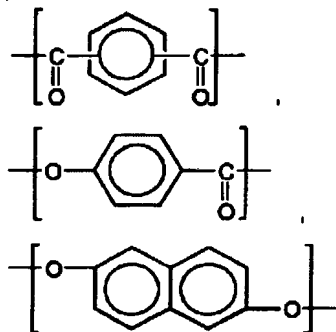
(I)



(II)



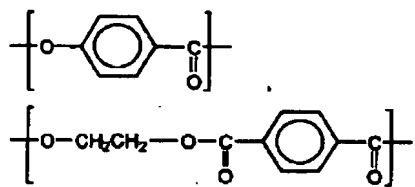
(III)



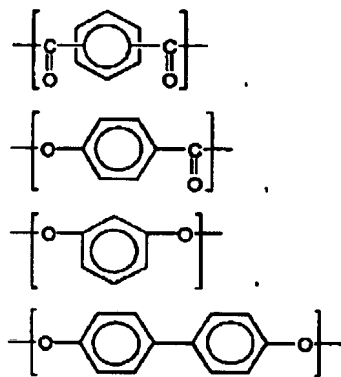
[0015]

[Formula 8]

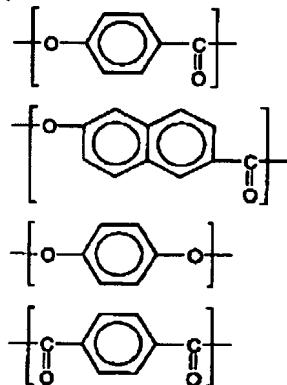
(IV)



(V)



(VI)

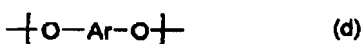
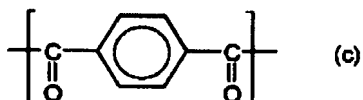
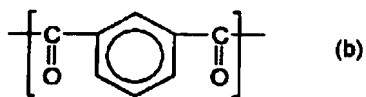
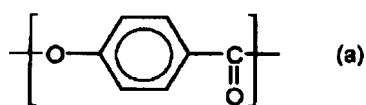


[0016] The combination preferably shown by (I), (II), or (IV) in these is mentioned, and the combination shown by (I) or (II) still more preferably is mentioned. The above (I) As a process of the liquid crystal polyester shown by - (VI), the approach indicated by JP,47-47870,B, JP,63-3888,B, JP,63-3891,B, JP,56-18016,B, JP,2-51523,A, etc. is mentioned, for example.

[0017] In the liquid crystal polyester (above-mentioned [A]), the liquid crystal polyester which is shown below and with which a 30 - 80-mol % and repeat unit (b) consists [a repeat unit (a)], and a 10 - 25-mol % and repeat unit (d) consists [a 0 - ten mol % and repeat unit (c)] of 10 - 35-mol % is preferably used for the field as which high thermal resistance is required.

[0018]

[Formula 9]



[(Ar is a divalent aromatic series radical among a formula.) 0019] As this functional group of the above-mentioned (B) copolymer, it is [that what is necessary is just to have liquid crystal polyester and reactivity] desirable for an oxazolyl radical, an epoxy group, the amino group, etc. to be mentioned, and to have an epoxy group. The epoxy group etc. may exist as a part of other functional groups, and a glycidyl group is mentioned as such an example, for example.

[0020] As the above-mentioned (B) copolymer, it is desirable to do 0.1-30 mass % content of an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or a partial saturation glycidyl ether unit.

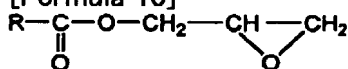
Moreover, as the above-mentioned (B) copolymer, in order to raise thermal resistance and flexibility, it is desirable that the amount of heat of fusions of the crystal is less than 3 J/g.

Furthermore, the thing of 3-70 has the desirable Mooney viscosity of the (B) copolymer, the thing of 3-30 is still more desirable, and especially the thing of 4-25 is desirable. Here, Mooney viscosity says the value measured using 100-degree-C large rotor according to JIS K6300.

[0021] In the above-mentioned (B) copolymer, it is not limited especially as an approach of introducing into a copolymer liquid crystal polyester and the functional group which has reactivity, but can carry out by the well-known approach. For example, the approach of introducing the monomer which has this functional group by copolymerization in the synthetic phase of a copolymer, the approach of carrying out the graft copolymerization of the monomer which has a functional group concerning a copolymer, etc. are mentioned. As a monomer which has this functional group, unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether are preferably used for the monomer and concrete target which have a glycidyl group especially.

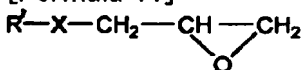
[0022] The compound in which unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester is preferably shown by the following formula is mentioned.

[Formula 10]

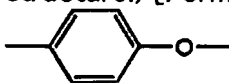


(R shows among a formula the hydrocarbon group of the carbon numbers 2-13 which have an ethylene system unsaturated bond.) The compound preferably shown by the following formula as partial saturation glycidyl ether again is mentioned.

[Formula 11]



(R' shows among a formula the hydrocarbon group of the carbon numbers 2-18 which have an ethylene system unsaturated bond, and X shows the radical of -CH2-O- or the following structure.) [Formula 12]



[0023] As the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester, glycidyl acrylate,

glycidyl methacrylate, itaconic-acid diglycidyl ester, butene tricarboxylic acid triglycidyl ester, p-styrene carboxylic-acid glycidyl ester, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned partial saturation glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, methacrylic glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, etc. are mentioned, for example.

[0024] As the above-mentioned (B) copolymer, the rubber and/or thermoplastics which have an above-mentioned functional group are also mentioned. The activity of the rubber which can give the especially excellent thermal stability and flexibility is desirable. here -- rubber -- a new edition macromolecule lexicon (publication in 1988 the edited by Society of Polymer Science, Japan --) It is a thing applicable to the polymeric material which has rubber elasticity at the room temperature by Asakura Publishing. for example, natural rubber, a butadiene polymer, and Butadiene Styrene (a random copolymer --) a block copolymer (SEBS rubber or SBS rubber is included), a graft copolymer, etc. are contained altogether -- or the hydrogenation object -- An isoprene polymer, a chlorobutadiene polymer, Butadiene Acrylonitrile, An isobutylene polymer, isobutylene-butadiene copolymer rubber, an isobutylene-isoprene copolymer, Acrylic ester-ethylene system copolymer rubber, ethylene-propylene copolymer rubber, Ethylene-butene copolymer rubber, ethylene-propylene-styrene copolymer rubber, Styrene-isoprene copolymer rubber, a styrene-butylene copolymer, Styrene-ethylene-propylene copolymer rubber, perfluoro rubber, Fluorine rubber, chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, silicone rubber, ethylene-propylene-nonconjugated diene copolymer rubber, Thiol rubber, polysulfide rubber, a polyurethane rubber, polyether rubbers (for example, polypropylene oxide etc.), epichlorohydrin rubber, a polyester elastomer, a polyamide elastomer, etc. are mentioned. Especially, an acrylic ester-ethylene system copolymer is used preferably and acrylic ester (meta)-ethylene system copolymer rubber is still more desirable. These rubber Mr. matter could be prepared with what kind of manufacturing methods (for example, an emulsion-polymerization method, a solution polymerization method, etc.) and what kind of catalysts (for example, a peroxide, trialkylaluminium, lithium halide, a nickel system catalyst, etc.).

[0025] As rubber Mr. matter as the above-mentioned (B) copolymer, the rubber which has epoxy groups, such as acrylic ester (meta)-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber, is mentioned preferably, for example. The aforementioned (meta) acrylic ester is ester obtained from an acrylic acid or a methacrylic acid, and alcohol. As alcohol, the alcohol of the carbon atomic numbers 1-8 is desirable. (Meta) As acrylic ester, methyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc. are mentioned, for example. In addition, as acrylic ester (meta), the kind may be used independently or two or more sorts may be used together.

[0026] As a desirable example of the rubber which has said epoxy group In order to raise the thermal stability and the mechanical property of a laminated film which are acquired Acrylic ester unit 40 mass % is exceeded. Under 97 mass % (Meta) 45 to 70 mass % and an ethylene unit more than 3 mass % still more preferably Under 50 mass % It is still more desirable, ten to 49 mass %, an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ether unit, and/or a partial saturation glycidyl ether unit are desirable to 0.1 to 30 mass %, and a pan, and the thing of 0.5 - 20 mass % is mentioned.

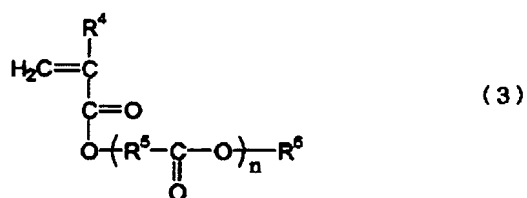
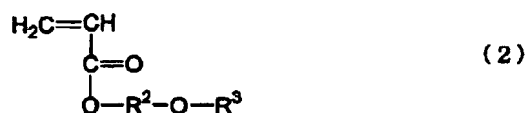
[0027] Especially the approach of introducing the above-mentioned functional groups, such as an epoxy group, into the above-mentioned rubber Mr. matter is not limited, but can be performed by the well-known approach. For example, the approach of introducing the monomer which has this functional group by copolymerization in the synthetic phase of rubber, the approach of carrying out the graft copolymerization of the monomer which has a functional group concerning rubber, etc. are mentioned. Copolymerization of rubber can be manufactured according to the bulk polymerization by the usual approach, for example, free radical initiator, an emulsion polymerization, solution polymerization, etc. In addition, based on the approach indicated by JP,46-45085,B, JP,61-127709,B, etc., conditions with a pressure [of 500kg/cm² or more] and a temperature of 40-300 degrees C etc. can perform a typical polymerization method under existence of the polymerization initiator which generates a free radical.

[0028] Otherwise as rubber as the above-mentioned (B) copolymer, the acrylic rubber which has this functional group, or vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound

block-copolymer rubber can be illustrated. This acrylic rubber has the desirable acrylic rubber which uses as a principal component at least one sort of monomers chosen from the compound expressed with general formula (1) - (3).

[0029]

[Formula 13]



[0030] R1 shows the alkyl group or cyano alkyl group of the carbon atomic numbers 1-18 among a formula (1). R2 shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-12 among a formula (2), and R3 shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12. Among a formula (3), a hydrogen atom or a methyl group, and R5 show the alkylene group of the carbon atomic numbers 3-30, R6 shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-20, or its derivative in R4, and n shows the integer of 1-20.

[0031] As acrylic-acid alkyl ester expressed with the above-mentioned general formula (1), methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, pentyl acrylate, hexyl acrylate, bitter taste chill acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl acrylate, decyl acrylate, dodecylacrylate, cyano ethyl acrylate, etc. are mentioned, for example. As acrylic-acid alkoxy alkyl ester expressed with the above-mentioned general formula (2), methoxy ethyl acrylate, ethoxyethyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, ethoxy propylacrylate, etc. are mentioned, for example. the compound expressed with above-mentioned general formula (1) - (3) -- a polymerization -- facing -- one sort -- or two or more sorts can be used and it can consider as the principal component of acrylic rubber.

[0032] As a component at the time of manufacturing this acrylic rubber, these and the copolymerizable partial saturation monomer other than the compound expressed with above-mentioned general formula (1) - (3) can also be used if needed. As such a partial saturation monomer, styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile, halogenation styrene, a methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, vinyl naphthalene, N-methylol acrylamide, vinyl acetate, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, benzyl acrylate, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, a maleic acid, etc. are mentioned, for example.

[0033] The desirable constituent ratio of such acrylic rubber (A) in order to make good the fabricating-operation nature of a layer, and the thermal resistance and shock resistance of a film which are obtained The above-mentioned general formula (1) A kind of monomeric-unit [which is chosen from the compound expressed with - (3) / at least] 40.0 - 99.9 mass %, The rate used as a kind, and the copolymerizable partial saturation monomeric unit 0.0 - 30.0 mass % of the compound expressed with 0.1 to unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or partial saturation glycidyl ether unit 30.0 mass % and above-mentioned general formula (1) - (3) is desirable at least.

[0034] Especially the process of the above-mentioned acrylic rubber can use the polymerization

method of the common knowledge which is not limited, for example, is indicated by JP,59-113010,A, JP,62-64809,A, JP,3-160008,A, or WO 95/No. 04764 description, and can manufacture it under existence of a radical initiator by the emulsion polymerization, the suspension polymerization, solution polymerization, or the approach of carrying out bulk polymerization.

[0035] The rubber obtained by carrying out epoxidation of the block copolymer which consists of a configuration unit which makes a vinyl aromatic hydrocarbon compound a subject, and a configuration unit which makes a conjugated diene compound a subject as the above-mentioned vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound block-copolymer rubber, or the rubber obtained by carrying out epoxidation of the water garnish of this block copolymer is mentioned. Such a vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound block copolymer or its water garnish can be manufactured by the approach of the common knowledge indicated by JP,40-23798,B, JP,59-133203,A, etc.

[0036] As the above-mentioned vinyl aromatic hydrocarbon compound, for example, styrene, vinyltoluene, a divinylbenzene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned, and styrene is desirable especially. As the above-mentioned conjugated diene compound, for example, a butadiene, an isoprene, PIRERIREN, 1,3-pentadiene, 3-butyl -1, 3-OKUTA diene, etc. are mentioned, and a butadiene or an isoprene is desirable.

[0037] The rubber as the above-mentioned (B) copolymer can be vulcanized if needed, and can be used as vulcanized rubber. Although vulcanization of the above-mentioned (meta) acrylic ester-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber is attained by using a polyfunctional organic acid, a polyfunctional amine compound, an imidazole compound, etc., it is not limited to these.

[0038] As thermoplastics which has an epoxy group as the aforementioned (B) copolymer, 0.1 - 30 mass % and the epoxy group content ethylene copolymer with which 0.5 - 20 mass % and (c) ethylene system partial saturation ester compound unit consist of 0 - 50 mass % preferably are mentioned [(a) ethylene unit] for 50 - 99 mass %, (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit, and/or a partial saturation glycidyl ether unit. As the above-mentioned ethylene system partial saturation ester compound (c), carboxylic-acid vinyl ester [such as vinyl acetate, propionic-acid vinyl, a methyl acrylate, an ethyl acrylate butyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and methacrylic-acid butyl,], alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester etc. is mentioned, for example. Especially vinyl acetate, a methyl acrylate, and an ethyl acrylate are desirable.

[0039] As the above-mentioned epoxy group content ethylene copolymer, the copolymer which consists of an ethylene unit and a glycidyl methacrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a methyl-acrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and an ethyl-acrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a vinyl acetate unit are mentioned, for example. The melt index of this epoxy group content ethylene copolymer (it may be hereafter called MFR) this MFR -- JIS K6760 -- 190 degrees C and 2.16kg load -- measurement -- desirable -- 0.5-100g/-- they are 2-50g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes. MFR is not inferior [in 0.5g / less than 10 minutes / with (A) liquid crystal polyester] preferably in respect of these mechanical physical properties when making it a resin constituent, when MFR exceeded 100g / 10 minutes, although it could be out of range, and desirable. In order that this epoxy group content ethylene copolymer may raise the mechanical property of the film obtained, its thing of the range whose rate of flexural rigidity is 10-1300kg/cm² is desirable, and what is 20-1100kg/cm² is still more desirable.

[0040] The high voltage radical polymerization method the preparation approach of the above-mentioned epoxy group content ethylene copolymer usually carries out copolymerization of a partial saturation epoxy compound and the ethylene under existence of a radical generating agent to 500 to 4000 atmospheric pressure and the bottom of existence of a solvent suitable at 100-300 degrees C and a chain transfer agent or un-existing etc. is mentioned. Moreover, a partial saturation epoxy compound and a radical generating agent can be mixed in polyethylene, and the approach of carrying out melting graft copolymerization in an extruder etc. can be mentioned. The resin constituent which makes a continuous phase the above-mentioned (A)

liquid crystal polyester, and uses the above-mentioned (B) copolymer as a dispersed phase as the above-mentioned liquid crystal polyester resin constituent is desirable. (A) When liquid crystal polyester is not a continuous phase, the thermal resistance of the film which comes to use this liquid crystal polyester resin constituent etc. may fall.

[0041] In such a liquid crystal polyester resin constituent, although the detail of a device is unknown, a reaction occurs between the components of this constituent, while (A) liquid crystal polyester forms a continuous phase, the (B) copolymer carries out detailed distribution, therefore the moldability of this constituent improves, and it is thought that the engine performance of a film of coming to use this constituent is excellent.

[0042] As one embodiment of the above-mentioned liquid crystal polyester resin constituent, it is the resin constituent which contains 30 - 2 % of the weight still more preferably 35.0 to 0.1% of the weight preferably 44.0 - 0.1 % of the weight of (B) copolymers in a list 70 to 98% of the weight still more preferably 65.0 to 99.9% of the weight preferably 56.0 - 99.9 % of the weight of (A) liquid crystal polyester. (A) The thermal resistance of the film obtained as liquid crystal polyester is less than 56.0 % of the weight falls and is not desirable. Moreover, if (A) liquid crystal polyester exceeds 99.9 % of the weight, the fabricating-operation nature of this constituent falls and is not desirable.

[0043] Preparation of the above-mentioned liquid crystal polyester resin constituent mixes each component of a constituent for example, in the state of a solution, and the approach of evaporating a solvent or settling in a solvent is mentioned. In view of a industrial standpoint, the approach of kneading each component in the state of melting is desirable. Kneading equipments, such as an extruder of one shaft generally used or two shafts and various kinds of kneaders, can be used for melting kneading. The high kneading machine of two shafts is especially desirable. On the occasion of melting kneading, the cylinder laying temperature of kneading equipment has the desirable range of 200-360 degrees C, and 230-350 degrees C is still more desirable. On the occasion of kneading, each component may mix each component to homogeneity with a tumbler or equipment like a Henschel mixer beforehand, when required, it can exclude mixing, and it can also use the approach of carrying out constant feeding to kneading equipment separately, respectively.

[0044] In this invention, various kinds of additives, such as mold release amelioration agents, such as an organic bulking agent, an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, a flame retarder, lubricant, inorganic or an organic system coloring agent, a rust-proofer, a cross linking agent, a foaming agent, a fluorescence agent, a surface lubricating agent, a surface gloss amelioration agent, and a fluororesin, can also be added in the inside of a production process, or a subsequent processing process to a support base material if needed.

[0045] In this invention, the film obtained using the above-mentioned liquid crystal polyester resin constituent etc. as a film of a support base material is employable, for example. Uniaxial stretching, the film obtained by carrying out biaxial stretching, or a sheet can use further for the film obtained as such a film by the film obtained by the membranes inflation forming-method which extrudes melting resin in the shape of a cylinder, cools from the T-die method which extrudes and rolls round melting resin from a T die, and the extruder which installed the annular dice, and rolls round or the sheet, the heat pressing method, or the solvent cast method, for example, a sheet, or the sheet obtained by the injection-molding method or the extrusion method.

[0046] By the T-die method, the uniaxial stretched film rolled round and obtained or a biaxially oriented film can be created, extending the melting resin extruded from the T die in the direction of a winder (longitudinal direction). Although the setups of the extruder at the time of membrane formation of an uniaxial stretched film can be suitably set up according to the presentation of a constituent, cylinder laying temperature has the desirable range of 200-360 degrees C, and its range which is 230-350 degrees C is still more desirable. It is [this case where it becomes difficult in the pyrolysis of a constituent arising that it is out of range to form membranes] and is not desirable. Slit spacing of the T die in a T-die method has 0.2-2.0 desirablenmm, and its 0.2-1.2mm is still more desirable. The things of the range of 1.1-40 are 10-40 desirable still more preferably, and the draft ratio of an uniaxial stretched film is 15-35 especially preferably. Here,

draft ratio means the value which $\frac{\text{draft ratio}}{\text{draft ratio}}$ (ed) the cross section of a T-die slit with the film cross section of a field vertical to a longitudinal direction. Film reinforcement is inadequate in draft ratio being less than 1.1, and it becomes [the surface smooth nature of a film] inadequate and is not desirable if draft ratio exceeds 40. Draft ratio can control and set up the setups of an extruder, a rolling-up rate, etc.

[0047] The setups of the extruder as membrane formation of an uniaxial stretched film with the same biaxially oriented film. Cylinder laying temperature preferably Namely, the range of 200–360 degrees C. It is still more desirable, the range of 230–350 degrees C and slit spacing of a T die are desirable, and melting extrusion of this constituent is performed in 0.2–1.2mm. How to extend simultaneously the melting object sheet extruded from the T die to a longitudinal direction and a longitudinal direction, and a perpendicular direction (the direction of Yokote), Or it is obtained by the approach of extending first the melting object sheet extruded from the T die to a longitudinal direction, and subsequently to the direction of Yokote extending this drawing sheet from a tenter under a 100–300-degree C elevated temperature within the same process which is a drawing serially. In case a biaxially oriented film is obtained, the 1.2 to 20 times as many range of the draw ratio as this is desirable in 1.2 to 20 times, and the direction of Yokote to a longitudinal direction. a draw ratio -- the above -- the reinforcement of the film obtained as it is out of range becomes [obtaining the film of thickness uniform in becoming imperfection] difficult and is not desirable.

[0048] The tubular blown film which forms the melting object sheet extruded from the die of a cylindrical shape by the tubular film process, and is obtained is used preferably. In a tubular film process, a liquid crystal polymer is supplied to the melting extruder equipped with the die of an annular slit, the cylinder laying temperature of 200–360 degrees C, melting kneading is preferably performed at 230–350 degrees C, and, as for a tubed film, melting resin is extruded from the annular slit of an extruder in the upper part or a lower part. The diameter of 0.2–2mm and an annular slit of annular slit spacing is usually 25–600mm preferably 20–1000mm 0.1–5mm. While extending the melting resin film by which melting extrusion was carried out to a longitudinal direction (MD), the expansion drawing of the film can be made to carry out in a longitudinal direction and the right-angled direction of Yokote (TD) by blowing air or inert gas, for example, nitrogen gas etc., from the inside of this tubed film. In a tubular film process, 1.5–10, and desirable MD draw magnification of a desirable blow ratio are 1.5–40. Here, a blow ratio means the value which $\frac{\text{blow ratio}}{\text{blow ratio}}$ (ed) the diameter of melting resin after being breathed out from dice opening and expanding for the diameter of an annular slit. the setups at the time of inflation membrane formation -- the above -- thickness is uniform in it being out of range, and it becomes [obtaining the film of the liquid crystal polyester resin constituent of high intensity without a wrinkling] difficult and is not desirable. Air cooling or after carrying out water cooling, the expanded film passes a nip roll and usually takes over the periphery. inflation membrane formation -- facing -- the presentation of a liquid crystal polyester resin constituent -- responding -- thickness with a tubed uniform melting object film -- a front face -- conditions which expand in the smooth condition can be chosen.

[0049] In this invention, although especially the thickness of the film layer containing the liquid crystallinity polymer which is a support base material is not restricted, 3–1000 micrometers is 5–50 micrometers still more preferably preferably. As for the film containing the liquid crystallinity polymer which is a support base material, in this invention, it is desirable that common heatproof temperature has the thermal resistance of 140 degrees C or more.

[0050] In this invention, a mold release layer is paper, a film, etc. which have the resin layer which has an exfoliation operation, and this resin layer. A mold release layer has that desirable to which the water contact angle exceeds 80 degrees. Although there will be especially no limit if generally [a silicone resin system, a polyolefine system, an alkyd resin system, a long-chain alkyl group content resin system, a fluororesin system, etc.] used as resin which forms the above-mentioned resin layer, a silicone resin system is suitable especially from adjustment of the exfoliation force being easy.

[0051] When it can use as a silicone resin system combining any one or the plurality of a solvent mold, an emulsion mold, and a non-solvent mold and uses a reactant silicone resin system

especially, even if it combines any one or the plurality of a condensation mold, an addition mold, ultraviolet rays, and an electron ray hardening mold, it can be used as the reaction format. A non-solvent mold is suitable from the reasons of it being processed, without using not needing heat energy and a solvent, consequently being able to make small especially, the economical load for work environment maintenance on the occasion of a hardening reaction, and ultraviolet rays or an electron ray hardening mold is suitable.

[0052] Although there is a format of a cationic polymerization mold, a radical polymerization mold, a radical addition mold, etc., and it can be used as a reaction format of the above-mentioned ultraviolet curing even if it combines any one or plurality, the reasons of there being no hardening inhibition by oxygen also in air to especially a cationic polymerization mold is suitable.

[0053] In this invention, since the film of the liquid crystal polymer which is a support base material is excellent also in solvent resistance, even if it adds suitably the reactant silicone polymer for making detachability discover, the additive for controlling exfoliation resistance and an exfoliation rate dependency and a cross linking agent, a reaction retarder, a solvent, a catalyst, etc. as a constituent of a mold release layer, it does not interfere. As a catalyst, it is the object which promotes the crosslinking reaction of the silicone system resin of the above-mentioned non-solvent mold, and curing catalysts, such as an optical cation catalyst, are mentioned.

[0054] It has the straight chain siloxane structure which repeats -SiOR- to a principal chain and is made into a unit as silicone system resin of the above-mentioned non-solvent mold. As R, a hydrogen atom, an alkyl group, a phenyl group, a halogen radical, an alkoxy group, a carboxyl group, a carbinol radical, a sulfhydryl group, an aralkyl radical, a fluoro alkyl group, the amino group, an acyloxy radical, etc. are mentioned here, for example. Moreover, R may be the functional group which can cause crosslinking reaction with ultraviolet rays or electron rays, such as a vinyl group, a sulfhydryl group, an acrylic radical, an epoxy group, and an methacrylic radical. Even if R in resin is the same, it may differ.

[0055] In order to prepare the mold releasing film of this invention, the paper or the film which already gave the mold-release characteristic by the above-mentioned mold release layer etc. Direct coating of the approach of using adhesives for an above-mentioned support base material, and sticking on it and the matter which has a liquid-like mold-release characteristic is carried out to an above-mentioned support base material. The solution or dispersion liquid which made the suitable solvent dissolve or distribute the approach of stiffening this matter by the approach suitable after that, and the matter which has a mold-release characteristic can be manufactured by the approach of carrying out direct coating on an above-mentioned support base material etc. The ease of processing and the number of film components are reduced especially, and thin-film-izing and since it can homogenize, the method of preparing a direct mold release layer in a support base material is suitable. Thus, after heat-treating the mold releasing film of this invention obtained for 30 minutes among air at the temperature of one point of 180 degrees C or more and 250 degrees C or less, it is desirable to have the dimensional stability whose rate of a dimensional change in every direction is $\pm 5\%$ or less.

[0056]

[Example] Hereafter, although the example of manufacture, an example, and the example of a comparison explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these. In addition, each measurement and the trial in an example were performed according to the following approaches.

It measured using the product made from a <thickness measurement> toe pro plan, and DIGIMATIC Model MG-4. To the sample piece of 20mmx50mm magnitude, five points were measured and the average was made into sample thickness.

A <exfoliation load measurement trial> sample is made into 250mmx500mm magnitude, a silicone processing side is turned up, it fixes on a glass plate, a bar coating machine (path clearance 200micrometer, width of face of 150mm) is used, and coating of the binder (OLIVER Inn BPS-8170) is carried out. Subsequently, it sticks with paper of fine quality (80 g/m²) after desiccation for 5 minutes at 70 degrees C. The obtained pasting object was cut down in 100mmx500mm

magnitude, was inserted between glass plates (250mmx500mm), and was heated in 70 degrees C for 20 hours under the load of 20 g/cm², and in hot blast oven. Then, it puts at a room temperature for 1 hour, and starts to 25mm width of face, and a test piece is created. The obtained test piece was measured at the include angle of 180 degrees by part for 5.0m/in exfoliation rate using the high-speed friction test machine (product made from circuit tester industry).

[0057] What polished the stainless plate specified to JIS G-4305 as a <measurement of rate of residual adhesion> standard plate with #280 waterproof abrasive paper specified to JIS R-6253 is used. As a Teflon (trademark) plate According to a degree type, the rate of residual adhesion is computed using what stuck nit chlorofluocarbon #923-S on this standard plate, wiped the front face with the acetone before the activity, and was further wiped with ethyl alcohol from the measured value of the basic adhesive strength (fo) and residual adhesive strength (f) which are shown below.

Measurement of rate (%) of residual adhesion $= (f)/(fo) \times 100$ basic adhesive strength (fo) First, 25mm width-of-face polyester tape is stuck on a Teflon plate so that air bubbles may not enter. After sticking 1 **** by pressure using a 2kg platen, it inserts between glass plates (15cmx30cm), 20g /of loads of 2 is imposed cm, it puts after 20-hour heating and at a room temperature within 70-degree C hot blast oven for 1 hour, and a polyester tape is removed from a Teflon plate. This removed polyester tape was stuck so that air bubbles might not go into a standard plate, and after sticking 1 **** by pressure using the 2kg platen and putting for 20 - 40 minutes at a room temperature, it carried out by measuring peel strength at a part for /, and 0.3m exfoliation include angle of 180 degrees in exfoliation rate. First, measurement of residual adhesive strength (f) extracts a test piece in 340mmx250mm magnitude, and it sticks 50mm width-of-face polyester tape (Japanese east lumiler 31B) on a silicone processing side so that air bubbles may not go into the left and a three-place lengthwise direction to 200mm die length for a long time into the right. Next, a platen with a weight of 2kg is used, after carrying out 1 round-trip sticking by pressure, it inserts between glass plates (15cmx30cm), 20g /of loads of 2 is imposed cm, it puts for 20 - 40 minutes at a room temperature after 20-hour heating within 70-degree C hot blast oven, and a polyester tape is removed from a silicone side. This removed polyester tape is stuck so that air bubbles may not go into a standard plate, a platen with a weight of 2kg is used and 1 round-trip sticking by pressure is carried out. After putting for 30 minutes by reference condition, it carried out by measuring peel strength at a part for /, and 0.3m exfoliation include angle of 180 degrees in exfoliation rate.

[0058] It measured about water using the <measurement of water contact angle of mold release layer> FACE contact angle measuring device (consonance interface science company make, CA-A mold).

A <measuring method of thermal resistance of film> film is put in into the circulation oven kept at 50 degrees C, 100 degrees C, 150 degrees C, 200 degrees C, and 250 degrees C, it takes out every 500 hours from 0 hour to 2500 hours, the tensile strength of the direction of MD is measured after leaving it in a day air-conditioned room (23 degrees C, 55%RH), and a strong time dependency curve is obtained. From there, the time amount which becomes half reinforcement to reinforcement in 0 hour at each temperature was found, next, the acquired time amount (half line) was plotted to temperature, the curve was obtained, and temperature in half line 40000 hours was made into common heatproof temperature.

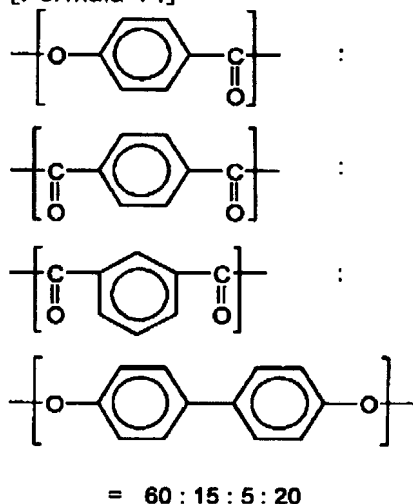
A <rate of dimensional change> test piece is cut down in 50mm long and a 20mm wide rectangle. It inserts into aluminum foil with a thickness of 15 micrometers, and this test piece is installed into the hot blast oven which carried out temperature up to predetermined temperature, and is heat-treated. The die length of the sample piece after heat-treatment in every direction is measured, and area for which it asked is set to S (mm²). It asked for the rate of a dimensional change by rate $= (S/1000) \times$ of dimensional change 100.

[0059] Teaching 8.3kg [of manufacture p-acetoxy benzoic acids of example of manufacture 1 liquid-crystal polyester A-1] (60 mols), 2.49kg [of terephthalic acids] (15 mols), 0.83kg [of isophthalic acid] (five mols), 4, and 4'-diacetoxy diphenyl 5.45kg (20.2 mols) to the polymerization tank equipped with the tandem-type impeller, and agitating it under nitrogen-gas-

atmosphere mind, temperature up was carried out and the polymerization was carried out at 330 degrees C for 1 hour. While a cooling pipe liquefies and removed [collect and] the acetic-acid gas which carries out a byproduction in the meantime, the polymerization was carried out under powerful churning. Then, the system was cooled gradually and the polymer obtained at 200 degrees C was taken out out of the system. The hammer mill made from Hosokawa Micron ground the obtained polymer, and it considered as the particle 2.5mm or less. By processing this at 280 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind in rotary kiln further for 3 hours, all the aromatic polyester with which flow beginning temperature consists of a following repeat structural unit of the shape of a particle which is 324 degrees C was obtained. Flow beginning temperature means the temperature (degree C) melt viscosity indicates 48000poise to be here, when it is the basis of load 100 kgf/cm² and the resin by which heating melting was carried out with 4-degree-C programming rate for /is extruded from a nozzle with a bore [of 1mm], and a die length of 10mm using Shimadzu Shimazu flow tester CFT-500 mold. Hereafter, the obtained liquid crystal polyester is written as A-1. This A-1 showed the optical anisotropy above 340 degrees C under application of pressure.

[0060]

[Formula 14]



[0061] According to the approach of a publication, the rubber of methyl-acrylate / ethylene / glycidyl methacrylate =59.0/38.7/2.3 (mass ratio) and Mooney viscosity =15 was obtained in the example 5 of manufacture JP,61-127709,A of the rubber which is the example 2 (B) copolymer of manufacture. Hereafter, the obtained rubber is written as B-1.

[0062] With the compounding ratio of 15 mass %, the cylinder laying temperature of 350 degrees C and screw-speed 250rpm performed melting kneading for B-1 which manufactured A-1 manufactured in the example 1 of example of manufacture 3 manufacture in 85 mass % and the example 2 of manufacture using the TEX-30 mold twin screw extruder made from Japanese-made Steel, and the liquid crystal polyester resin constituent pellet was obtained. This pellet showed optical anisotropy above 340 degrees C under application of pressure. Melting extrusion of the obtained pellet was carried out using the single screw extruder of 60mmphi equipped with the cylinder die by the cylinder laying temperature of 350 degrees C, and screw-speed 60rpm, melting resin was extruded upwards from the cylinder die with the diameter of 50mm, a lip spacing [of 1.0mm], and a die laying temperature of 348 degrees C, after pressing fit and expanding dry air to the centrum of the obtained tubed film and making it cool to it next, it let it pass to the nip roll, and the film was obtained. The blow ratio was 4, the drawdown ratio was 10, the location survey average thickness of a film was 26 micrometers, and common heatproof temperature was 165 degrees C. Hereafter, the film as an obtained support base material is written as F-1.

[0063] The inside of F-1 which is the tubed film manufactured in the example 3 of example 1

manufacture is made into the Ath page, and an outside is made into the Bth page. To the ultraviolet curing mold silicone system coating (Rhône Poulenc S.A. make, SHIRIKO lease POLY200) 100 mass section, the boron system cationic initiator (product [made from low DIA], Diaryl Iodonium, Tetrakis(Pentafluoro Phenyl) Borate) 2.5 mass section was added, and the mold release layer ingredient was prepared. Coating of this mold release layer ingredient was carried out to the Ath page side of above-mentioned F-1 the rate for line speed 30m/using the offset gravure coating machine. Then, with the high-pressure mercury lamp, by carrying out UV irradiation (120W/(cm)), coating liquid was stiffened, the mold release layer was formed, and the mold releasing film was obtained. The eyes of the mold release layer of the obtained mold releasing film became 2 g/m². The water contact angle by the side of the thickness of the obtained mold releasing film, an exfoliation load value, the rate of residual adhesion, and a mold release layer, and the thickness, the exfoliation load value and the rate of residual adhesion of the mold releasing film after the rate of a dimensional change and this rate measurement of a dimensional change were measured. In addition, predetermined temperature in the rate measurement of a dimensional change was made into 230 degrees C and 200 degrees C. A result is shown in a table 1.

[0064] In example 2 example 1, except having replaced the coating of a mold release layer ingredient with the Bth page side of F-1, the mold releasing film was produced like the example 1, and each measurement was performed. A result is shown in a table 1.

[0065] The water contact angle by the side of thickness and a mold release layer was measured using the commercial Pori fluoride [vinyl] film (the Du Pont make, TEDORA TMR10SM3) as example of comparison 1 mold releasing film. Moreover, predetermined temperature of the rate measurement of a dimensional change was made into 230 degrees C and 200 degrees C, the rate of a dimensional change was measured, and the thickness after this heat-treatment and the water contact angle by the side of a mold release layer were measured. A result is shown in a table 1.

[0066] As example of comparison 2 mold releasing film, each measurement was performed like the example 1 of a comparison except having used the commercial poly methyl pentene resin film (the Mitsui Chemicals, Inc. make, OPYURAN X-44B). A result is shown in a table 1. In addition, when the predetermined temperature for the rate measurement of a dimensional change was 230 degrees C, the sample fused.

[0067]

[A table 1]

	実施例 1		実施例 2		比較例 1		比較例 2	
加熱前厚さ (μm)	26		26		30		51	
加熱前水接触角 (deg)	103		104		82		97.6	
剥離荷重 (g/25mm)	4		4		—		—	
残留接着率 (%)	97		98		—		—	
加熱温度 (°C)	200	230	200	230	200	230	200	230
加熱後水接触角 (deg)	102	101	103	103	62	79	106	熔融
加熱後厚さ (μm)	26	26	26	26	162	230	—	—
加熱後寸法変化率 (%)	100	100	100	100	15	11	100	熔融

[0068]

[Effect of the Invention] Since the film of a liquid crystal polymer is used for the mold releasing film of this invention as a support base material, it is excellent in thermal resistance, a mold-release characteristic, and chemical resistance. Therefore, the mold releasing film of this

invention is suitable as a mold releasing film used at the time of manufacture of composite material, such as aircraft components and sporting goods, a printed-circuit board, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-315261
(P2001-315261A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	L 4 F 0 7 1
27/36		27/36	4 F 1 0 0
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 2 9
63/02		63/02	4 J 0 3 1
81/00		81/00	4 J 0 3 6
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-137654(P2000-137654)

(22) 出願日 平成12年5月10日 (2000. 5. 10)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(71) 出願人 390004709
カイト化学工業株式会社
東京都中央区日本橋小伝馬町10番11号
(72) 発明者 熊田 浩明
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(74) 代理人 100081514
弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性、耐熱性、耐化学薬品性、離型性等に優れた離型フィルムを提供すること。

【解決手段】支持基材と離型層とを含む離型フィルムにおいて、該支持基材を溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーを含むフィルムとした離型フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基材と離型層とを含む離型フィルムにおいて、該支持基材が溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーを含むフィルムであることを特徴とする離型フィルム。

【請求項2】 離型層の水接触角が80度を超えることを特徴とする請求項1記載の離型フィルム。

【請求項3】 溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーを含むフィルムの常用耐熱温度が140℃以上であることを特徴とする請求項1記載の離型フィルム。

【請求項4】 180℃以上、250℃以下の1点の温度で、空气中、30分間加熱処理した後、縦横の寸法変化率が±5%以下であることを特徴とする請求項2又は3記載の離型フィルム。

【請求項5】 溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーが、液晶ポリエステルであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項6】 溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーが、(A)液晶ポリエステルを連続相とし、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項7】 溶融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーが、(A)液晶ポリエステル56、0～99、9質量%と、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体44、0～0、1質量%とを、溶融混練して得た液晶ポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項8】 (B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体の官能基が、オキサゾリル基、エポキシ基又はアミノ基の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項6又は7記載の離型フィルム。

【請求項9】 (B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位及び／又は不飽和グリシジルーエーテル単位を0、1～30質量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項10】 (B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、その結晶の融解熱量が3 J/g未満の共重合体であることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項11】 (B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体のムーニー粘度が、3～70の範囲であることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項12】 (B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、エポキシ基を有するゴム及び／又はエポキシ基を有する熱可塑性樹脂であることを

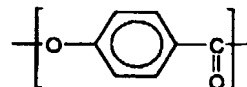
特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項13】 エポキシ基を有するゴムが、(メタ)アクリル酸エステル－エチレン－(不飽和カルボン酸グリシジルエステル及び／又は不飽和グリシジルーエーテル)共重合体ゴムからなることを特徴とする請求項12記載の離型フィルム。

【請求項14】 エポキシ基を有する熱可塑性樹脂が、(a)エチレン単位50～99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位及び／又は不飽和グリシジルーエーテル単位0、1～30質量%及び(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位0～50質量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項12記載の離型フィルム。

【請求項15】 (A)液晶ポリエステルが、下記の繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むことを特徴とする請求項6～14のいずれかに記載の離型フィルム。

【化1】



【請求項16】 (A)液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との反応物であることを特徴とする請求項6～14のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項17】 (A)液晶ポリエステルが、2種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸の反応物であることを特徴とする請求項6～14のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項18】 離型層が、反応性シリコン樹脂を反応させて得たシリコン樹脂層を有することを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項19】 反応性シリコン樹脂が、無溶剤型であり、紫外線又は電子線硬化型であることを特徴とする請求項18に記載の離型フィルム。

【請求項20】 溶融時に光学異方性を示す液晶ポリマーを含むフィルムが、インフレーション成膜法により得られたフィルムであることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶ポリマーのフィルムを支持基材とし、その表面に保護膜としての離型層を有する、耐摩耗性、耐熱性、耐化学薬品性、離型性等に優れた離型フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 粘着テープ、溶融樹脂、接着剤、熱可塑性樹脂との良好な剥離性が付与された、いわゆる離型フ

フィルムは産業の様々な分野で用いられている。特に、その需要はますます大きくなると共に、より高い性能が求められるようになってきている。近年、耐熱性に優れた離型フィルムが求められている。例えば、プリント配線板の製造においては、高密度実装を可能とする目的で多層化技術が行われている。離型フィルムは、この多層プリント基板製造の際に、加熱プレス工程で広く用いられている。多層基板の製造工程においては、まず、エッチング工程によって形成された回路を有する内層板の両側に、それぞれブリブレッグを介して2枚の片面銅貼積層板が加熱プレスにより接着される。この加熱プレス時に流れ出すブリブレッグの樹脂が、プレス機のステンレス製平面を汚染することを防ぐ為に、そのステンレス製平面と積層の配線板表面との間に離型フィルムが加熱加圧される。この場合、離型フィルムに求められる特性は、ブリブレッグ樹脂を硬化させる温度下での十分な耐熱性、及び成型後の多層板の銅箔表面や製品周辺に流れ出た樹脂に対する良好な離型性である。このような用途には、主として、ポリメチルペンテン樹脂フィルム、ポリフッ化ビニルフィルムが離型フィルムとして使用されている。しかし、これらのフィルムは、接するブリブレッグ樹脂との離型性が悪く、硬化後、使用した離型フィルムを剥がそうとすると、フィルムが変形もしくは破断するほどの力を要することがある。また、各々のフィルムを形成する樹脂の熔融温度以上での加工温度を要する工程では、離型フィルムが収縮や変形を起こし、より高温での加工を要する樹脂には使用できないなど、使用できる樹脂に制限がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐摩耗性、耐熱性、耐化学薬品性、離型性等に優れた離型フィルムを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、支持基材と離型層とを含む離型フィルムにおいて、該支持基材が熔融時に光学的異方性を示す液晶ポリマーを含むフィルムであることを特徴とする離型フィルムが提供される。

【0005】

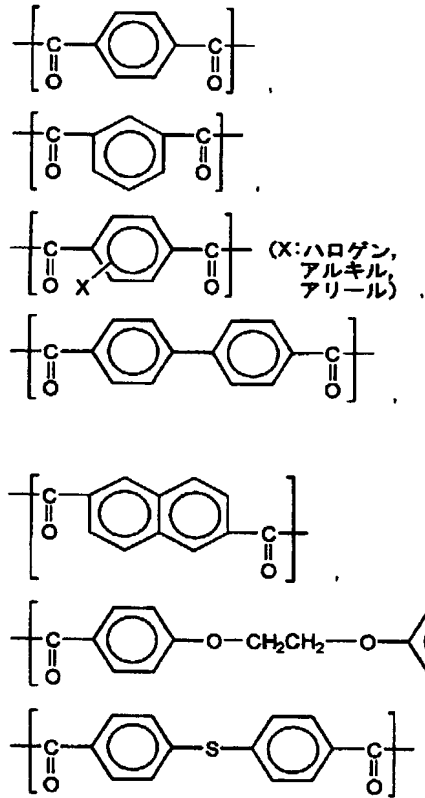
【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の離型フィルムは、支持基材と離型層とを備え、該支持基材が熔融時に光学的異方性を示す液晶ポリマー(以下単に、液晶ポリマーということがある)を含むフィルムである。熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーとしては、例えば、全芳香族系もしくは半芳香族系の、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミド等や、これらを含む液晶性樹脂組成物等が挙げられる。かかる液晶性ポリマーとして、好ましくは液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステルを一成分として含む組成物等が好ましい。成形加工性、得られるフィルムの性能の点から、(A)液晶ポリエステルの連続相とし、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体(以下(B)共重合体ということがある)を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物の使用がさらに好ましい。

【0006】前記液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるもの、(2)2種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとを反応させて得られるもの、(4)ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性熔融体を形成するものが好ましい。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル誘導体を使用することもできる。

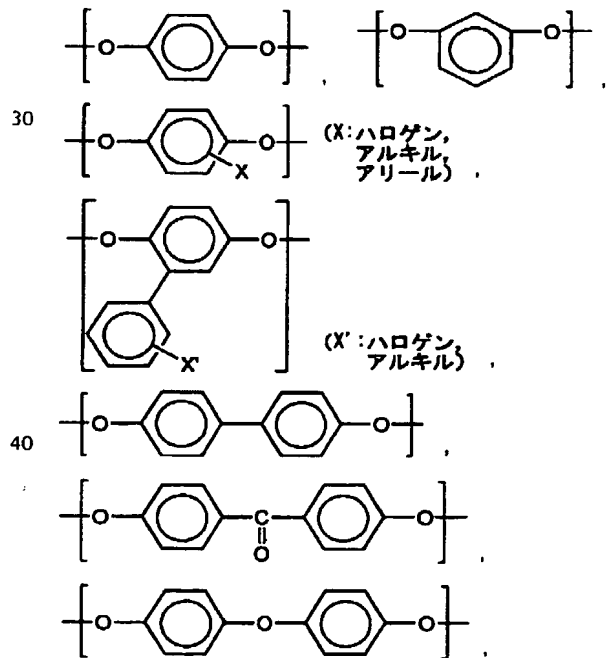
【0007】前記(A)液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記構造式で示される、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位、または芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位等が例示できるが、これらに限定されない。

【0008】芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

【化2】



【0009】芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：
【化3】



【0010】

50 【化4】

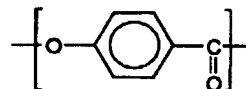
(5)

特開2001-315261

8

構造式で示される繰り返し構造単位を含むものが挙げられる。

【化6】

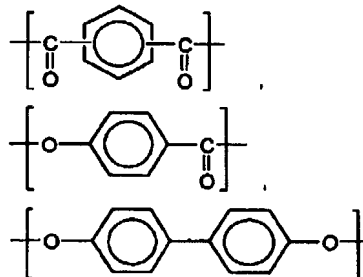


【0013】さらに好ましい(A)液晶ポリエステルとしては、該繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものであり、下記(I)~(VI)で示される繰り返し構造単位の組み合わせが好ましく挙げられる。

【0014】

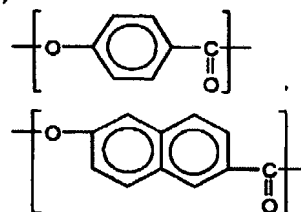
【化7】

(I)



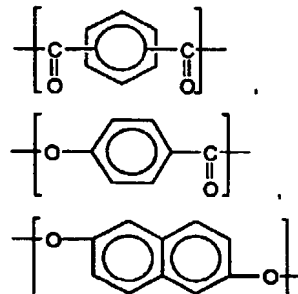
20

(II)

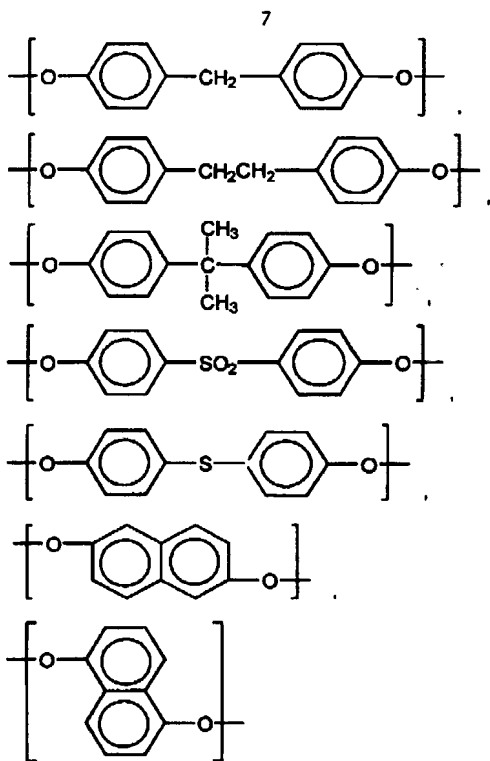


30

(III)

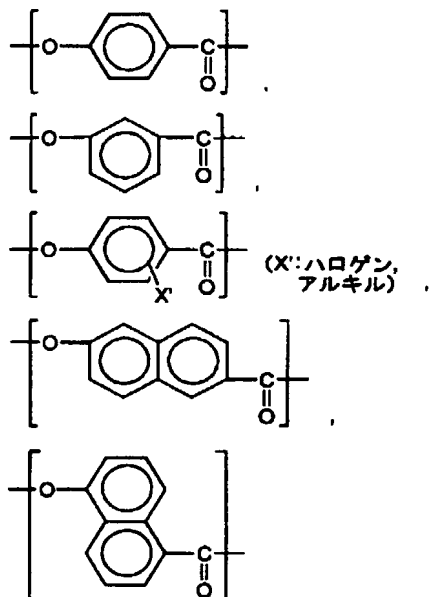


40



【0011】芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

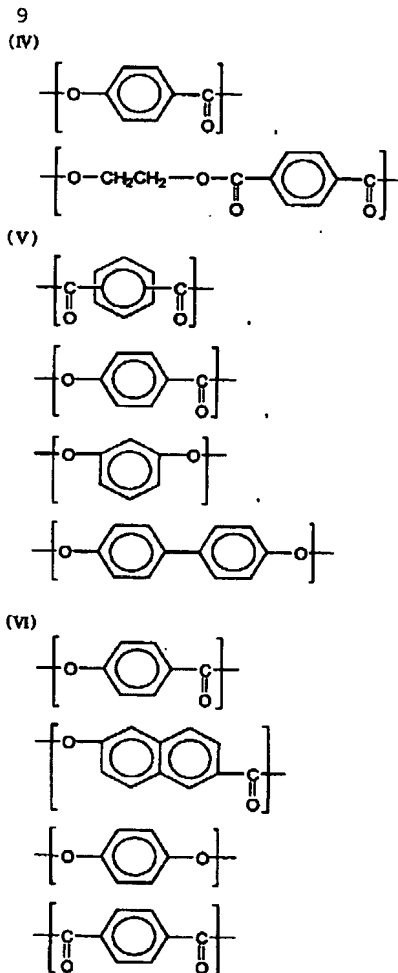
【化5】



【0012】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから、特に好ましい(A)液晶ポリエステルとしては、下記

【0015】

【化8】

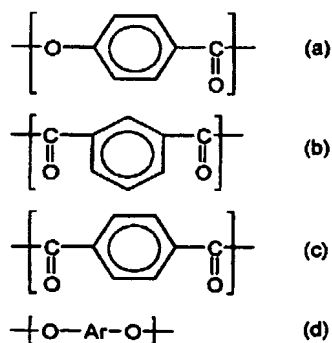


【0016】これらの中で好ましくは(I)、(II)又は(I
V)で示される組合せが挙げられ、さらに好ましくは(I)
又は(II)で示される組合せが挙げられる。上記(I)~(V)
I)で示される液晶ポリエステルの製法としては、例え
ば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-38
88号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56
-18016号公報、特開平2-51523号公報等に
記載された方法等が挙げられる。

【0017】上記(A)液晶ポリエステルにおいて、高い
耐熱性が要求される分野には、下記に示す、繰り返し単位
40 単位(a)が30~80モル%、繰り返し単位(b)が0~1
0モル%、繰り返し単位(c)が10~25モル%、繰
り返し単位(d)が10~35モル%からなる液晶ポリエ
ステルが好ましく使用される。

【0018】

【化9】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

【0019】上記(B)共重合体の該官能基としては、液
晶ポリエステルと反応性を有しておればよく、例えば、
オキサゾリル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられ、
エポキシ基を有することが好ましい。エポキシ基等は他
の官能基の一部として存在していてもよく、そのような
例としては、例えば、グリシジル基が挙げられる。

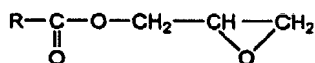
【0020】上記(B)共重合体としては、不飽和カルボ
50 ン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリ

シジルエーテル単位を0.1～30質量%含有することが好ましい。また、上記(B)共重合体としては、耐熱性や柔軟性を向上させるために、その結晶の融解熱量が3 J/g未満であることが好ましい。更に、(B)共重合体のムーニー粘度が3～70のものが好ましく、3～30のものがさらに好ましく、4～25のものが特に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃ラージローターを用いて測定した値をいう。

【0021】上記(B)共重合体において、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、共重合体の合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、共重合体にかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。かかる官能基を有する単量体としては、中でもグリシジル基を有する単量体、具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテルが好ましく用いられる。

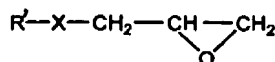
【0022】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、好ましくは下記式で示される化合物等が挙げられる。

【化10】



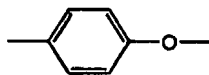
(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基を示す。)また不飽和グリシジルエーテルとしては、好ましくは下記式で示される化合物が挙げられる。

【化11】



(式中、R'はエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を示し、Xは-CH₂-O-または下記構造の基を示す。)

【化12】



【0023】上記不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。上記不飽和グリシジルエーテルとしては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が挙げられる。

【0024】上記(B)共重合体としては、上述の官能基を有するゴムおよび／または熱可塑性樹脂も挙げられ

る。特に、優れた熱安定性や柔軟性を付与することが可能であるゴムの使用が好ましい。ここで、ゴムとは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、例えば、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体等すべて含まれる)又はその水素添加物、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ポリブレンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えば、ポリプロピレンオキシド等)、エビクロルヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。これらのゴム様物質は、いかなる製造法(例えば乳化重合法、溶液重合法等)、いかなる触媒(例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)で調製されたものでもよい。

【0025】上記(B)共重合体としてのゴム様物質としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴム等のエポキシ基を有するゴムが好ましく挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールとから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0026】前記エポキシ基を有するゴムの好ましい例としては、得られる積層フィルムの熱安定性や機械的性質を向上させるために、(メタ)アクリル酸エステル単位40質量%を超え97質量%未満、さらに好ましくは4

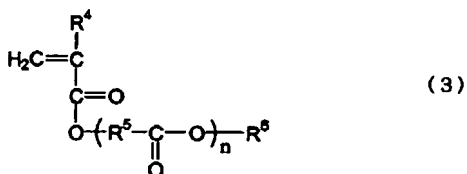
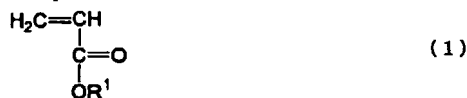
5～70質量%、エチレン単位が3質量%以上50質量%未満、さらに好ましくは10～49質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%のものが挙げられる。

【0027】上記ゴム様物質に、エポキシ基等の上記官能基を導入する方法は、特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、ゴムの合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、ゴムにかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。ゴムの共重合は、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造できる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報等に記載された方法に基づいて、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm²以上、温度40～300℃の条件等により行なうことができる。

【0028】上記(B)共重合体としてのゴムとしては、他に、かかる官能基を有する、アクリルゴム、またはビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴム等も例示できる。該アクリルゴムは、一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするアクリルゴムが好ましい。

【0029】

【化13】



【0030】式(1)中、R¹は炭素原子数1～18のアルキル基又はシアノアルキル基を示す。式(2)中、R²は炭素原子数1～12のアルキレン基、R³は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。式(3)中、R⁴は水素原子又はメチル基、R⁵は炭素原子数3～30のアルキレン基、R⁶は炭素原子数1～20のアルキル基又はその誘導体を示し、nは1～20の整数を示す。

【0031】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アル

キルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等が挙げられる。上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。上記一般式(1)～(3)で表される化合物は、重合に際して1種あるいは2種以上用いてアクリルゴムの主成分とすることができる。

【0032】かかるアクリルゴムを製造する際の成分としては、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の他に、必要に応じて、これらと共重合可能な不飽和単量体を用いることもできる。このような不飽和単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0033】このようなアクリルゴムの好ましい構成成分比は、(A)層の成形加工性や、得られるフィルムの耐熱性及び耐衝撃性を良好にするために、上記一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体単位40.0～99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位0.1～30.0質量%、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の少なくとも一種と共重合可能な不飽和単量体単位0.0～30.0質量%となる割合が望ましい。

【0034】上記アクリルゴムの製法は特に限定されず、例えば、特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764号明細書等に記載される周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合する方法により製造できる。

【0035】上記ビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする構成単位と、共役ジエン化合物を主体とする構成単位とからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴム等が挙げられる。このようなビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-

133203号公報等に記載される周知の方法で製造できる。

【0036】上記ビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。上記共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ビレリレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられ、ブタジエン又はイソプレンが好ましい。

【0037】上記(B)共重合体としてのゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることで達成されるが、これらに限定されない。

【0038】前記(B)共重合体としての、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては、(a)エチレン単位が50~99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジエーテル単位が0.1~30質量%、好ましくは0.5~20質量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50質量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が挙げられる。上記エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0039】上記エポキシ基含有エチレン共重合体としては、例えば、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸メチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸エチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位と酢酸ビニル単位とからなる共重合体等が挙げられる。該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFRとすることがある。このMFRはJIS K6760により、190℃、2.16kg荷重にて測定)は、好ましくは0.5~100g/10分、更に好ましくは2~50g/10分である。MFRはこの範囲外でもよいが、MFRが100g/10分を越えると樹脂組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では(A)液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。該エポキシ基含有エチレン共重合体は、得られるフィルムの機械的性質を向上させるために、曲げ剛性率が

10~1300kg/cm²の範囲のものが好ましく、20~1100kg/cm²のものがさらに好ましい。

【0040】上記エポキシ基含有エチレン共重合体の調製方法は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンとをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法等が挙げられる。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法等も挙げることができる。上記の液晶ポリエステル樹脂組成物としては、上記の(A)液晶ポリエステルを連続相とし、上記の(B)共重合体を分散相とする樹脂組成物が好ましい。(A)液晶ポリエステルが連続相でない場合には、該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムの耐熱性等が低下する場合がある。

10

【0041】このような液晶ポリエステル樹脂組成物においては、機構の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分の間で反応が生起し、(A)液晶ポリエステルが連続相を形成すると共に(B)共重合体が微細分散し、そのために該組成物の成形性が向上し、該組成物を用いてなるフィルムの性能が優れるものと考えられる。

20

【0042】上記液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様としては、(A)液晶ポリエステル56.0~99.9重量%、好ましくは65.0~99.9重量%、さらに好ましくは70~98重量%、並びに(B)共重合体44.0~0.1重量%、好ましくは35.0~0.1重量%、さらに好ましくは30~2重量%を含有する樹脂組成物である。(A)液晶ポリエステルが56.0重量%未満であると得られるフィルムの耐熱性が低下する場合があります。また(A)液晶ポリエステルが99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があります。好ましくはない。

30

【0043】上記液晶ポリエステル樹脂組成物の調製は、例えば、溶液状態で組成物の各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると熔融状態で各成分を混練する方法が好ましい。熔融混練には一般に使用される一軸又は二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。熔融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200~360℃の範囲が好ましく、230~350℃が更に好ましい。混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

40

【0044】本発明において、支持基材には、必要に応じて、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フ

50

ッ素樹脂等の離型改良剤、などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することもできる。

【0045】本発明において、支持基材のフィルムとしては、例えば、上記液晶ポリエステル樹脂組成物等を用いて得られるフィルムが採用できる。このようなフィルムとしては、例えば、Tダイから熔融樹脂を押し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押し機から熔融樹脂を円筒状に押し出し、冷却し巻き取るインフレーション成膜法により得られたフィルム又はシート、熱プレス法または溶媒キャスト法により得られたフィルム又はシート、あるいは射出成形法や押し出し法により得られたシートをさらに一軸延伸または二軸延伸して得られたフィルム又はシートを用いることができる。

【0046】Tダイ法では、Tダイから押し出した熔融樹脂を巻き取り機方向(長手方向)に延伸しながら巻き取って得られる一軸延伸フィルム、または二軸延伸フィルムを作成することができる。一軸延伸フィルムの成膜時における押し機の設定条件は組成物の組成に応じて適宜設定できるが、シリンダー設定温度は200～360℃の範囲が好ましく、230～350℃の範囲がさらに好ましい。この範囲外であると組成物の熱分解が生じたり、成膜が困難となる場合があり好ましくない。Tダイ法におけるTダイのスリット間隔は、0.2～2.0mmが好ましく、0.2～1.2mmがさらに好ましい。一軸延伸フィルムのドラフト比は、1.1～40の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは10～40であり、特に好ましくは15～35である。ここで、ドラフト比とは、Tダイスリットの断面積を長手方向に垂直な面のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であるとフィルム強度が不十分であり、ドラフト比が40を越すとフィルムの表面平滑性が不十分となる場合があり好ましくない。ドラフト比は押し機の設定条件、巻き取り速度等を制御して設定することができる。

【0047】二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムの成膜と同様の押し機の設定条件、すなわちシリンダー設定温度が好ましくは200～360℃の範囲、さらに好ましくは230～350℃の範囲、Tダイのスリット間隔が好ましくは0.2～1.2mmの範囲で該組成物の熔融押し出しを行い、Tダイから押し出した溶融シートを長手方向及び長手方向と垂直方向(横手方向)に同時に延伸する方法、又はTダイから押し出した溶融シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で100～300℃の高温下でテンターより横手方向に延伸する逐次延伸の方法等により得られる。二軸延伸フィルムを得る際、その延伸比は長手方向に1.2～20倍、横手方向に1.2～20倍の範囲が好ましい。延伸比が上記範囲外であると、得られるフィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚さのフィルムを得るのが困難となる場合があり好ましくない。

【0048】円筒形のダイから押し出した溶融シートをインフレーション法で成膜して得られる、インフレーションフィルム等も好ましく用いられる。インフレーション法では、環状スリットのダイを備えた溶融押し機に液晶ポリマーを供給し、シリンダー設定温度200～360℃、好ましくは230～350℃で溶融混練を行なって、押し機の環状スリットから筒状フィルムは上方または下方へ溶融樹脂が押し出される。環状スリット間隔は通常0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は通常20～1000mm、好ましくは25～600mmである。溶融押しされた溶融樹脂フィルムを長手方向(MD)に延伸するとともに、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガス等を吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(TD)にフィルムを膨張延伸させることができる。インフレーション法において、好ましいブロー比は1.5～10、好ましいMD延伸倍率は1.5～40である。ここで、ブロー比とは、ダイス口から吐出され膨張した後の溶融樹脂の直径を、環状スリットの直径で除した値をいう。インフレーション成膜時の設定条件が上記範囲外であると厚さが均一でしわの無い高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物のフィルムを得ることが困難となる場合があり好ましくない。膨張させたフィルムは通常、その円周を空冷あるいは水冷させた後、ニップロールを通過させて引き取る。インフレーション成膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚さで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

【0049】本発明において、支持基材である液晶性ポリマーを含むフィルム層の厚さは特に制限されないが、好ましくは3～1000μm、さらに好ましくは5～50μmである。本発明において、支持基材である液晶性ポリマーを含むフィルムは、常用耐熱温度が140℃以上の耐熱性を有することが好ましい。

【0050】本発明において、離型層は、剥離作用を有する樹脂層、該樹脂層を有する紙やフィルム等である。離型層は、その水接触角が80度を超えるものが好ましい。上記樹脂層を形成する樹脂としては、シリコーン樹脂系、ポリオレフィン系、アルキド樹脂系、長鎖アルキル基含有樹脂系、フッ素樹脂系等の一般的に用いられるものならば特に制限はないが、剥離力の調整が容易なことから特にシリコーン樹脂系が好適である。

【0051】シリコーン樹脂系としては、溶剤型、エマルジョン型、無溶媒型のいずれか一つもしくは、複数を組み合わせて用いることができ、特に、反応性シリコーン樹脂系を用いる場合、その反応形式としては、縮合型、付加型、紫外線、電子線硬化型のいずれか一つもしくは、複数を組み合わせても使用できる。特に、硬化反応に際し、熱エネルギーを必要としないこと、溶剤を使わずに加工でき、その結果、作業環境保全のための経済負荷

を小さくできること等の理由から無溶剤型が好適であり、紫外線又は電子線硬化型が好適である。

【0052】上記紫外線硬化の反応形式としては、カチオン重合型、ラジカル重合型、ラジカル付加型等の形式があり、いずれか一つもしくは、複数を組み合わせても使用できるが、空気中でも酸素による硬化阻害がないこと等の理由からカチオン重合型が特に好適である。

【0053】本発明において、支持基材である液晶ポリマーのフィルムは耐溶剤性にも優れるため、離型層の構成成分として、剥離性を発現させるための反応性シリコンポリマーや、剥離抵抗、剥離速度依存性をコントロールする為の添加剤、及び架橋剤、反応遅延剤、溶剤、触媒等を適宜添加しても差し支えない。触媒としては、上記無溶剤型のシリコン系樹脂の架橋反応を促進させる目的で、光カチオン触媒等の硬化触媒が挙げられる。

【0054】上記無溶剤型のシリコン系樹脂としては、主鎖に-Si-O-R-を繰り返し単位とする直鎖シロキサン構造を有する。ここでRとしては、例えば、水素原子、アルキル基、フェニル基、ハロゲン基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルビノール基、メルカプト基、アラールキル基、フルオロアルキル基、アミノ基、アシロキシ基等が挙げられる。また、Rは、ビニル基、メルカプト基、アクリル基、エポキシ基、メタクリル基等の、紫外線又は電子線で架橋反応を起こしうる官能基であっても良い。樹脂中のRは、同一でも異なっても良い。

【0055】本発明の離型フィルムを調製するには、上述の離型層等により既に離型性を付与した紙又はフィルムを、上述の支持基材に接着剤を用いて貼り合わせる方法、液体状の離型性を有する物質を上述の支持基材に直接塗工し、その後適当な方法で該物質を硬化させる方法、離型性を有する物質を適当な溶媒に溶解又は分散させた溶液もしくは分散液を、上述の支持基材上に直接塗工する方法等により製造することができる。中でも加工の容易さ、フィルム構成材数を低減し、薄膜化、均質化できることから、支持基材に直接離型層を設ける方法が好適である。このようにして得られる本発明の離型フィルムは、180℃以上、250℃以下の1点の温度で、空気中、30分間加熱処理した後、縦横の寸法変化率が±5%以下である寸法安定性を有することが好ましい。

【0056】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、例中の各測定及び試験は以下の方法に従って行なった。

<膜厚測定> トーブロ企画製、DIGIMATIC Model MG-4を用い測定した。20mm×50mmの大きさのサンプル片に対し、5点測定しその平均値をサンプル膜厚とした。

<剥離荷重測定試験> サンプルを250mm×500mm

mの大きさとし、シリコン加工面を上にしてガラス板上に固定し、バーコーター(クリアランス200μm、幅150mm)を使用して、粘着剤(オリバインBPS-8170)を塗工する。次いで、70℃で5分間乾燥後、上質紙(80g/m²)と貼り合わせる。得られた貼合物を100mm×500mmの大きさに切出し、ガラス板(250mm×500mm)の間に挟み、20g/cm²の荷重下、熱風オーブン中で70℃において20時間加熱した。その後、室温にて1時間静置し、25mm幅に切出し、試験片を作成する。得られた試験片を高速剥離試験機(テスター産業製)を用い、剥離速度5.0m/分で180°の角度で測定した。

【0057】<残留接着率の測定> 標準板として、JIS G-4305に規定するステンレス板を、JIS R-6253に規定する#280耐水研磨紙で磨いたものを用い、テフロン(登録商標)板として、該標準板にニトフロン#923-Sを貼って使用前にはアセトンで表面を拭き、さらにエチルアルコールで拭いたものを用いて、以下に示す基礎接着力(f_o)と残留接着力(f)との測定値から次式に従って残留接着率を算出する。

$$\text{残留接着率(\%)} = (f) / (f_o) \times 100$$

基礎接着力(f_o)の測定は、まず、テフロン板に25mm幅ポリエステルテープを気泡が入らないように貼り、2kgのゴムローラーを使用し1往復圧着した後、ガラス板(15cm×30cm)の間に挟み、20g/cm²の荷重を掛け70℃の熱風オーブン内で20時間加熱後、室温にて1時間静置してテフロン板よりポリエステルテープを剥がす。この剥がしたポリエステルテープを標準板に気泡が入らないように貼り、2kgのゴムローラーを使用し1往復圧着し室温にて20~40分間静置した後、剥離速度0.3m/分、剥離角度180°で剥離強度を測定することにより行なった。残留接着力(f)の測定は、まず、試験片を340mm×250mmの大きさに採取し、シリコン加工面に50mm幅ポリエステルテープ(日東ルミラー31B)を右、中、左と3ヶ所縦方向に長く200mm長さに気泡が入らないように貼る。次に、重さ2kgのゴムローラーを使用し、1往復圧着した後、ガラス板(15cm×30cm)の間に挟み20g/cm²の荷重を掛け、70℃の熱風オーブン内で20時間加熱後、室温にて20~40分間静置し、シリコン面よりポリエステルテープを剥がす。この剥がしたポリエステルテープを標準板に気泡が入らないように貼り、重さ2kgのゴムローラーを使用し、1往復圧着する。標準状態で30分間静置した後、剥離速度0.3m/分、剥離角度180°で剥離強度を測定することにより行なった。

【0058】<離型層の水接触角の測定> FACE接触角測定装置(協和界面科学社製、CA-A型)を用い水について測定した。

<フィルムの耐熱性の測定法> フィルムを50℃、10

0℃、150℃、200℃、250℃に保った循環オープン中に入れ、0時間から2500時間まで500時間毎に取り出して一日恒温恒湿室(23℃、55%RH)に放置後、MD方向の引張強度を測定し、強度の時間依存性曲線を得る。そこから、各温度で0時間での強度に対して半分の強度になる時間を求め、つぎに、得られた時間(半減時間)を温度に対してプロットし、曲線を得て、半減時間40000時間の場合の温度を常用耐熱温度とした。

<寸法変化率>試験片を縦50mm、横20mmの長方形に切出す。該試験片を厚さ15μmのアルミ箔に挟み、所定の温度に昇温させた熱風オープン中に設置し、加熱処理する。加熱処理後のサンプル片の縦横長さを測り、求めた面積をS(mm²)とする。寸法変化率は、寸法変化率=(S/1000)×100により求めた。

【0059】製造例1

液晶ポリエステルA-1の製造

p-アセトキシ安息香酸8.3kg(60モル)、テレフタル酸2.49kg(15モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)及び4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を、櫛型攪拌翼を備えた重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉碎し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動開始温度が324℃の粒子状の下記繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。ここで流動開始温度とは、島津製作所製島津フローテスターCFT-500型を用いて、4℃/分の昇温速度で加熱溶解された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出したときに、溶解粘度が48000ポイズを示す温度(℃)をいう。以下、得られた液晶ポリエステルをA-1と略記する。このA-1は、加圧下、340℃以上で光学異方性を示した。

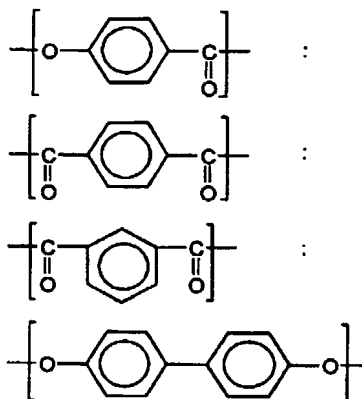
【0060】

【化14】

(12)

特開2001-315261

22



= 60:15:5:20

【0061】製造例2

(B)共重合体であるゴムの製造

特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル/エチレン/グリシジルメタクリレート=59.0/38.7/2.3(質量比)、ムーニー粘度=15のゴムを得た。以下、得られたゴムをB-1と略記する。

【0062】製造例3

製造例1で製造したA-1を85質量%及び製造例2で製造したB-1を15質量%の配合比で、日本製鋼(株)製TEX-30型二軸押出機を用いて、シリンダー設定温度350℃、スクリー回転数250rpmで熔融混練を行って液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットを得た。このペレットは、加圧下、340℃以上で光学異方性を示した。得られたペレットを、円筒ダイを備えた60mmφの単軸押出機を用いてシリンダー設定温度350℃、スクリー回転数60rpmで熔融押出して、直径50mm、リップ間隔1.0mm、ダイ設定温度348℃の円筒ダイから上方へ熔融樹脂を押し出し、得られた筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入し、膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通してフィルムを得た。ブロー比は4、ドローダウン比は10であり、フィルムの実測平均厚さは26μmであり、常用耐熱温度は165℃であった。以下、得られた支持基材としてのフィルムをF-1と略記する。

【0063】実施例1

製造例3にて製造した筒状フィルムであるF-1の内側をA面、外側をB面とする。紫外線硬化型シリコン系塗料(ローヌブーラン社製、シリコリスPOLY200)100質量部に対して、ホウ素系カチオン重合開始剤(ローディア社製、Diaryl Iodonium, Tetrakis(Pentafluoro Phenyl)Borate)2.5質量部を添加して離型層材料を調製した。この離型層材料を、オフセットグラビアコーターを用いて、ラインスピード30m/分の速度で、上記F-1のA面側に塗工した。その後、高圧水銀

ランプにより、紫外線照射(120ワット/cm)することにより塗工液を硬化させて離型層を形成し、離型フィルムを得た。得られた離型フィルムの離型層の目付は2g/m²となった。得られた離型フィルムの膜厚、剥離荷重値、残留接着率及び離型層側の水接触角と、寸法変化率、該寸法変化率測定後の離型フィルムの膜厚、剥離荷重値及び残留接着率とを測定した。なお、寸法変化率測定における所定温度は230℃及び200℃とした。結果を表1に示す。

【0064】実施例2

実施例1において、離型層材料の塗工を、F-1のB面側に代えた以外は、実施例1と同様に離型フィルムを作製し、各測定を行なった。結果を表1に示す。

【0065】比較例1

* 離型フィルムとして、市販のポリフッ化ビニルフィルム(デュボン社製、テドラーTMR10SM3)を用い、膜厚及び離型層側の水接触角を測定した。また、寸法変化率測定の所定温度を230℃及び200℃とし、寸法変化率を測定し、この加熱処理後の膜厚及び離型層側の水接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0066】比較例2

離型フィルムとして、市販のポリメチルペンテン樹脂フィルム(三井化学社製、オピュランX-44B)を用いた以外は、比較例1と同様に各測定を行なった。結果を表1に示す。なお、寸法変化率測定のための所定温度が230℃の場合には、サンプルが溶融した。

【0067】

* 【表1】

	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2	
加熱前厚さ(μm)	26		26		30		51	
加熱前水接触角(deg)	103		104		82		97.6	
剥離荷重(g/25mm)	4		4		—		—	
残留接着率(%)	97		98		—		—	
加熱温度(℃)	200	230	200	230	200	230	200	230
加熱後水接触角(deg)	102	101	103	103	62	79	106	溶融
加熱後厚さ(μm)	26	26	26	26	162	230	—	—
加熱後寸法変化率(%)	100	100	100	100	15	11	100	溶融

【0068】

【発明の効果】本発明の離型フィルムは、支持基材として液晶ポリマーのフィルムを用いるので、耐熱性、離型性、耐薬品性に優れる。従って、本発明の離型フィルム※

※は、航空機部品、スポーツ用品等の複合材料、プリント配線基板等の製造時に使用する離型フィルム等として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08J 5/18
// C08L 67:00

識別記号

CFD

FI

C08J 5/18
C08L 67:00

テマコード(参考)

CFD

(72)発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 玉置 誠

東京都中央区日本橋小伝馬町10番11号 カイト化学工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 徳慶

東京都中央区日本橋小伝馬町10番11号 カイト化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA48 AA69 AF12 BB07 BB08
BC01
4F100 AK01A AK52B AK71A AL01A
AL05A AN02A AR00A AT00A
BA02 EH17 EH17Z EH46
EJ54 GB43 JA06A JA11A
JB01 JB06B JB14B JB16A
JJ03 JK09 JL04 JL14B
JN10A YY00A YY00B
4J029 AA06 AB01 AB07 AD09 AE03
BB04A BB05A BB05B BB10A
BB12A BB13A BC05A BC06A
BE05A BF14A BG05X BG05Y
BH02 DB07 DB13 EB04A
EB05A EB05B EE05 JE15Z
4J031 AA06 AA12 AA13 AA14 AA20
AA29 AA34 AA38 AA47 AA49
AA53 AA55 AA56 AA58 AA59
AC03 AC04 AC07 AC09 AD01
AE19 AF30 CD02
4J036 AK02 AK03 AK09 AK11 FB11
JA15